

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/055093 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 63/80

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2003/000686

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Oktober 2003 (22.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 59 694.8 18. Dezember 2002 (18.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BÜHLER AG [CH/CH]; Bühler AG, Bahnhofstrasse,  
CH-9240 Uzwil (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHRISTEL, Andreas  
[CH/CH]; Christel Andreas, Mettlenstrasse 22D, CH-9524  
Zuzwil (CH). CULBERT, Brent, Allan [NZ/CH]; Culbert  
Brent, Allan, Marktgasse 66, Will 9500 (NZ).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BÜHLER AG; Bühler AG,  
Bahnhofstrasse, CH-9240 Uzwil (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer  
i) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent  
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PRODUCTION OF A POLYESTER HOLLOW BODY OR ITS PREFORM WITH A REDUCED ACETALDEHYDE  
CONTENT

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG EINES POLYESTER-HOHLKÖRPERS ODER DESSEN PREFORMS MIT REDUZIER-  
TEM ACETALDEHYDGEHALT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a polyester hollow body or its preform with a reduced acetaldehyde content from a drop-shaped, globular or spherical polyester granulate with a granulate diameter of less than 2mm. Said method is characterised in that the molecular weight of the polyester in the production step of melt-phase polymerisation is set to an intrinsic viscosity (IV) value of 0.15 to 0.4dl/g, the melt is transferred to a drop-shaped, globular or spherical mould by drop-processing and subsequently solidifies, the molecular weight of the polyester in the production step of solid-phase polycondensation is increased to an IV value of greater than 0.65dl/g and the polyester material that has been treated in this manner is shaped by being introduced into shaping means, to form the hollow body or its preform. The shaping process can be carried out by injection moulding, sintering or extrusion blow moulding. The invention also relates to a polyester material for the production of a polyester hollow body or its preform with a reduced acetaldehyde content, in addition to a polyester hollow body or its preform with a reduced acetaldehyde content.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Polyester-Hohlkörpers oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt aus einem tropfenförmigen, kugelförmigen oder kugelähnlichen Polyester-Granulat mit einem Granulatdurchmesser kleiner als 2mm, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Polyesters im Herstellungsschritt der Schmelzphasen-Polymerisation auf einen IV-Wert von 0.15 bis 0.4dl/g eingestellt wird; die Schmelze durch Vertropfung in eine tropfenförmige, kugelförmige oder kugelähnliche Form überführt wird und anschliessend verfestigt wird; das Molekulargewicht des Polyesters im Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation auf einen IV-Wert grösser als 0.65dl/g erhöht wird; und das derart behandelte Polyester-Material zu seiner Formgebung in ein Formgebungsmittel eingeleitet wird, um den Hohlkörper oder dessen Preform zu erhalten. Die Formgebung kann durch Spritzgiessen, Sintern oder Extrusionsblasformen erfolgen. Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Polyester-Material für die Herstellung eines Polyester-Hohlkörpers oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt sowie auf einen Polyester-Hohlkörper oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt.

WO 2004/055093 A1



*eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches

*Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## **Herstellung eines Polyester-Hohlkörpers oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt**

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Polyester-Hohlkörpers oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt aus einem tropfenförmigen, kugelförmigen oder kugelähnlichen Polyester-Granulat mit einem Granulatchurchmesser kleiner als 2mm. Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Polyester-Material für die Herstellung eines Polyester-Hohlkörpers oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt.

### Stand der Technik

Im konventionellen Herstellungsverfahren eines Polyester-Flaschengranulates erfolgt die Polymerisation in der Schmelzephase bis zu einem IV-Wert von mehr als 0.4dl/g typischerweise von ungefähr 0.6dl/g. Danach wird die Polyesterschmelze verfestigt und zu mehrheitlich einheitlichen Partikeln (Granulaten) geformt, wobei das Formen und Verfestigen auch gleichzeitig oder in umgekehrter Reihenfolge stattfinden kann. Anschliessend erfolgt eine Festphasen-Polykondensation, um einen IV-Wert von mehr als 0.7dl/g typischerweise von ungefähr 0.8dl/g zu erreichen.

Mit solchen Prozessen werden heute mehrere Millionen Tonnen an Polyethylenterephthalat (PET) Flaschenmaterial hergestellt, wobei sich unterschiedliche Typen hauptsächlich durch einen geringen Anteil an Comonomeren unterscheiden.

Die Nachteile dieses Herstellungsprozesses bestehen darin, dass ein relativ grosser Teil der Polymerisation in der Schmelzephase erfolgt, die im Vergleich zur Festphasen-Polykondensation deutlich höhere Investitionskosten aufweist. Zusätzlich finden in der Schmelzephase neben den Reaktionen, die zu einer IV Erhöhung führen, auch Abbaureaktionen statt, die mit zunehmender Viskosität (also mit zunehmendem IV-Wert) zunehmen. Die entstandenen Schäden der Polymerkette lassen sich nur teilweise im

nachfolgenden Festphasen-Polykondensationsprozess wieder rückgängig machen. Besonders nachteilig ist dabei die Bildung von Vinylester-Gruppen, die bei der weiteren Verarbeitung, zum Beispiel in einem Spritzgussprozess, unter Bildung von Acetaldehyd zerfallen. Ebenfalls nachteilig sind Abbaureaktionen, die zu einer Verfärbung (Vergilbung) des PET führen.

Um die oben genannten Nachteile zu reduzieren, ist es wünschenswert, den IV-Anstieg in der Schmelzephase zu limitieren und den IV Anstieg in der nachfolgenden Festphasen-Polykondensation zu erhöhen. Bei IV-Werten unterhalb von ungefähr 0.4dl/g entstehen dabei aber erhebliche Probleme bei der Verfestigung und Formung zu einem einheitlichen Partikel (Granulat).

Verschiedene Patente, zum Beispiel von Goodyear (US 4165420; US 4205157) oder DuPont (US 3405098) beschreiben einen PET-Herstellprozess, bei dem ein niedermolekulares Prepolymer mit einem IV-Wert unter 0.45dl/g, typischerweise ungefähr 0.3dl/g, in der Schmelzephase hergestellt wird und anschliessend als kleine Partikel durch Festphasen-Polykondensation (SSP) auf den gewünschten IV-Wert über 0.6dl/g, typischerweise über 0.7dl/g, nachkondensiert wird. Zur Herstellung der Prepolymerpartikel werden Verfahren angewendet, die entweder das Versprühen der Prepolymerschmelze, oder das Mahlen von verfestigten Stücken beinhaltet.

Diese sehr kleinen und zum Teil unregelmässigen Partikel ergeben zwar ein vorteilhaftes und somit bevorzugtes Verhalten im SSP-Prozess, sind aber nicht geeignet, um bei der Preformherstellung zu optimalen Ergebnissen zu führen. Einerseits sind Handhabung, Trocknung und Verarbeitbarkeit auf den heute üblichen Spritzgussmaschinen erschwert und andererseits muss bei derart kleinen Partikeln mit hohen Kristallgrössen und sehr hoher Kristallinität gerechnet werden, die wiederum zu hohen Verarbeitungstemperaturen führen (siehe dazu auch Schiavone WO 01/42334, Seite 4).

DuPont hat in einer Serie von Patentschriften Wege zur Formgebung (US 5633018; US 5744074, US 5730913) und gleichzeitig zur Bildung einer speziellen Kristallstruktur (US 8840868; US 5532233; US 5510454; US 5714262; US 5830982) beschrieben, die zu einem verbesserten Verhalten im Festphasen-Polykondensationsprozess führen. Der

Formgebungsprozess ist jedoch apparativ sehr aufwendig und teuer, und der nachkondensierte Polyester hat einen sehr hohen Schmelzpunkt, was zu hohen Verarbeitungstemperaturen im Spritzgussprozess führt. (siehe US 553233, Beispiel 5). Der hohe Schmelzpunkt ergibt sich einerseits aus der notwendigerweise sehr hohen Nachkondensationstemperatur und andererseits aus der beschriebenen Kristallstruktur.

Der Zusammenhang von Schmelztemperatur und Kristallgrösse wurde von Fontaine<sup>1</sup> folgendermassen hergeleitet:

$$T_m = T_m^* \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l \cdot \Delta h_f} \right)$$

wobei  $l$  = Kristallgrösse

$T_m$  = Schmelztemperatur

$T_m^*$  = Gleichgewichts-Schmelztemperatur.

Die Gleichung zeigt, dass die Schmelztemperatur eines Polymers immer geringer ist als die Gleichgewichts-Schmelztemperatur, und zwar um einen Wert, der umgekehrt proportional zur Polymer-Kristallgrösse ist.

Die WO 01/42334 beschreibt ein Verfahren, das die PET-Herstellung so optimiert, dass ein Preform (Vorformling) mit verbesserten Eigenschaften hergestellt werden kann. Eine Optimierung bezüglich des Partikelherstellprozesses ist jedoch nicht durchgeführt. Eine Vertropfung ist sogar explizit ausgeschlossen. Weiter ist der Prozess limitiert auf Polyethylenterephthalat mit hohem Copolymeranteil was einerseits einen negativen Einfluss auf die Behandlung in der SSP hat und andererseits den Einsatzbereich des so hergestellten PET limitiert.

Nach dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren bekannt, die eine Polyester-Schmelze durch Vertropfung in eine tropfenförmige, kugelförmige oder kugelhähnliche Form überführen und anschliessend verfestigen. (DE 10042476; DE 19849485; DE 10019508)

---

<sup>1</sup> Morphology and melting behaviour of semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): 3 Quantification of crystal perfection and crystallinity; F. Fontaine et. al.; Polymer 1982, Vol. 23, p. 185

Diese Verfahren beschreiben die Herstellung von Polyestergranulat und beziehen sich auf die Optimierung des Polyester-Herstellprozesses. Die Verfahren beschreiben jedoch nicht die notwendigen Massnahmen, die im Polyester-Herstellprozess erfolgen müssen und auf den Polyester-Herstellprozess folgen müssen, um zu einem verbesserten Hohlkörper oder dessen Preform zu führen.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das den Herstellprozess von Polyestern, insbesondere Polyethylenterephthalat (PET) dahingehend verbessert, dass die oben erwähnten Nachteile ausgeschlossen werden können und aus dem so hergestellten Polyester Hohlkörper, insbesondere Flaschen, oder deren Preforms mit möglichst geringem Acetaldehydgehalt hergestellt werden können.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Polyester-Material zur Verfügung zu stellen, aus dem Polyester-Hohlkörper, insbesondere Flaschen, oder deren Preforms bei möglichst geringer Verarbeitungstemperatur und somit mit möglichst geringem Acetaldehydgehalt hergestellt werden können.

Aus den unten stehenden Erklärungen wird ersichtlich, dass es dafür wichtig ist, das Verhältnis des IV-Anstiegs in der Schmelze und der Festphase, die Granulatgrösse, gegebenenfalls die Entwicklung der Kristallstruktur im Granulier- und Kristallisationsprozess, die Bedingungen der Festphasen-Polykondensation und die Verarbeitungsbedingungen im Formgebungsschritt optimal aufeinander abzustimmen.

#### Erfindung

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, dass

- das Molekulargewicht des Polyesters im Herstellungsschritt der Schmelzphasen-Polymerisation auf einen IV-Wert von 0.15 bis 0.4dl/g eingestellt wird;
- die Schmelze durch Vertropfung in eine tropfenförmige, kugelförmige oder kugelähnliche Form überführt wird und anschliessend verfestigt wird;

- das Molekulargewicht des Polyesters im Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation auf einen IV-Wert grösser als 0.65dl/g erhöht wird; und
- das derart behandelte Polyester-Material zu seiner Formgebung in ein Formgebungsmittel eingeleitet wird, um den Hohlkörper oder dessen Preform zu erhalten.

Auf diese Weise lässt sich ein Hohlkörper oder dessen Preform mit deutlich geringerem Acetaldehydgehalt als bei den bisher bekannten Verfahren gewinnen.

Das derart behandelte Polyester-Material kann vor und/oder während seiner Formgebung zumindest teilweise plastifiziert werden.

Gemäss einer ersten Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt die eigentliche Formgebung durch Aufschmelzen und Spritzgiessen des derart behandelten Polyester-Materials.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt die Formgebung durch Extrusionsblasformen des derart behandelten Polyester-Materials.

Das Aufschmelzen kann durch verschiedene Verfahren erfolgen. Zum Beispiel durch mechanischen Energieeintrag, Wärmeleitung oder Wärmestrahlung, insbesondere mittels einer Extrusionsvorrichtung und/oder einer Mikrowellenvorrichtung.

Das Aufschmelzen findet vorzugsweise bei einer Temperatur statt, die 5°C oder mehr unterhalb einer Temperatur  $T_0$  liegt, wobei  $T_0$  der optimalen Verarbeitungstemperatur entspricht, bei der ein gleichwertiger Polyester aus einem konventionellen Herstellungsprozess verarbeitet werden kann.

Gemäss einer anderen bevorzugten Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt die Formgebung durch Sintern des derart behandelten Polyester-Materials, wobei das Polyester-Material in eine Form eingebracht wird und durch Sinterung zu einem Preform geformt wird. Das Einbringen des Polyester-Materials in die Form erfolgt dabei

vorzugsweise durch Gravitationskräfte, durch Bewegung mittels eines Fördermediums und/oder durch Trägheitskräfte, insbesondere durch Zentrifugalkräfte.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Polyester um ein Polyethylenterephthalat oder ein Copolymer von Polyethylenterephthalat, und die maximale Temperatur im Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation liegt bei oder unterhalb von 230°C, vorzugsweise bei oder unterhalb von 225°C.

Zweckmässigerweise liegt der Granulatdurchmesser im Bereich von 0.4 bis 1.9mm, vorzugsweise im Bereich von 0.7 bis 1.6mm.

Weitere bevorzugte Ausführungen des erfindungsgemässen Verfahrens zeichnen sich dadurch aus, dass es sich bei dem Polyester um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt, wobei vorzugsweise

- a) die Diol-Komponente zu mehr als 94% aus Ethylenglykol besteht und die Dikarbonsäure-Komponente zu ungefähr 100% aus Terephthalsäure besteht, oder
- b) die Diol-Komponente zu mehr als 98% aus Ethylenglykol besteht, oder
- c) die Dikarbonsäure-Komponente zu mehr als 96% aus Terephthalsäure besteht.

Vorzugsweise erfolgt der Schritt des Vorerhitzens auf die Nachkondensationstemperatur bei der Festphasen-Polykondensation in einem Zeitraum von 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise von 2 bis 8 Minuten.

Zweckmässigerweise wird der Polyester nach der Vertropfung mit Hilfe einer Austragsvorrichtung aus der Vertropfungsvorrichtung entfernt, wobei es sich bei der Austragsvorrichtung vorzugsweise um einen Fliessbett- oder Wirbelbettapparat mit einem gasdurchströmten Lochboden und einer oder mehreren Produktaustrittsöffnungen handelt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren kann letztendlich aus dem Preform mit reduziertem Acetaldehydgehalt ein Hohlkörper, insbesondere eine Flasche, mit reduziertem Acetaldehydgehalt hergestellt werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird auch gelöst durch ein Polyester-Material zur Herstellung eines Polyester-Hohlkörpers oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt, wobei das Polyester-Material als tropfenförmiges, kugelförmiges oder kugelähnliches Polyester-Granulat mit einem Granulatdurchmesser kleiner als 2mm vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass

- das Molekulargewicht des Polyester-Materials in einem Herstellungsschritt der Schmelzphasen-Polymerisation auf einen IV-Wert von 0.15 bis 0.4dl/g eingestellt wurde;
- die Schmelze durch Vertropfung in die tropfenförmige, kugelförmige oder kugelähnliche Form überführt und anschliessend verfestigt wurde;
- das Molekulargewicht des verfestigten Polyester-Materials in einem Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation auf einen IV-Wert grösser als 0.65dl/g erhöht wurde; und
- das Polyester-Material zu seiner Formgebung aufschmelzbar und in ein Formgebungsmittel einleitbar ist, um den Polyester-Hohlkörper oder dessen Preform zu erhalten.

Mit diesem Polyester-Material lässt sich ein Hohlkörper oder dessen Preform mit deutlich geringerem Acetaldehydgehalt als mit den bisher bekannten Polyester-Materialien gewinnen.

Als besonders vorteilhaft erweist es sich, dass das Aufschmelzen des Polyester-Materials bei einer Temperatur durchführbar ist, die 5°C oder mehr unterhalb einer Temperatur T<sub>0</sub> liegt, wobei T<sub>0</sub> der optimalen Verarbeitungstemperatur entspricht, bei der ein gleichwertiger Polyester aus einem konventionellen Herstellungsprozess verarbeitet werden kann.

Bei dem Polyester-Material handelt es sich insbesondere um ein Polyethylenterephthalat oder ein Copolymer von Polyethylenterephthalat, wobei die maximale Temperatur im Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation bei oder unterhalb von 230°C, vorzugsweise bei oder unterhalb von 225°C liegt.

Bei dem Polyester-Material erweist es sich als besonders vorteilhaft, wenn der Granulatdurchmesser im Bereich von 0.4 bis 1.9mm, vorzugsweise im Bereich von 0.7 bis 1.6mm liegt.

Der Schritt des Vorerhitzens des Polyester-Materials auf die Nachkondensationstemperatur bei der Festphasen-Polykondensation erfolgt zweckmässigerweise in einem Zeitraum von 1 bis 10 Minuten und vorzugsweise in einem Zeitraum von 2 bis 8 Minuten.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus der nun folgenden - nicht einschränkend aufzufassenden - Beschreibung verschiedener Teilaspekte der Erfindung.

#### Polyester

Bei dem Polyester handelt es sich dabei um ein Polymer das durch Polykondensation aus seinen Monomeren, einer Diol-Komponente und einer Dikarbonsäure-Komponente, gewonnen wird. Während verschiedene, meist lineare oder zyklische Diol-Komponenten zum Einsatz kommen können, ist jedoch der Einsatz von mehrheitlich Ethylenglykol bevorzugt. Ebenso können verschiedene meist aromatische Dikarbonsäure-Komponenten zum Einsatz kommen, wobei jedoch der Einsatz von mehrheitlich Terephthalsäure bevorzugt ist.

Anstelle der Dikarbonsäure kann auch ihr entsprechender Dimethylester eingesetzt werden.

In einer Ausführung gemäss eines Unteranspruches besteht der Polyester aus einem Copolymer des Polyethylenterephthalats wobei entweder:

- die Diol-Komponente zu mehr als 94% aus Ethylenglykol besteht und die Dikarbonsäure-Komponente zu ungefähr 100% aus Terephthalsäure besteht oder
- die Diol-Komponente zu mehr als 98% aus Ethylenglykol besteht oder
- die Dikarbonsäure-Komponente zu mehr als 96% aus Terephthalsäure besteht.

### Flüssigphasen-Polymerisation

Die Polyestermonomere werden in einem ersten Schritt in flüssiger Phase polymerisiert bzw. polykondensiert, um einen IV-Wert von 0.15 bis 0.4dl/g zu erreichen. Bevorzugt ist ein IV-Wert zwischen 0.20 und 0.35dl/g. Der Prozess findet üblicherweise bei erhöhter Temperatur im Vakuum zur Entfernung der niedermolekularen Polykondensations-Spaltprodukte statt, kann aber auch bei atmosphärischem Druck oder erhöhtem Druck stattfinden, wenn die niedermolekularen Polykondensations-Spaltprodukte zum Beispiel mit Hilfe eines inerten Schleppgases entfernt werden. Neben den Monomeren können in der Flüssigphasen-Polymerisation Additive zugesetzt werden, wie zum Beispiel Katalysatoren, Stabilisatoren, farbgebende Additive, reaktive Kettenverlängerungsadditive usw.

Durch die Limitierung des IV-Anstieges in der Schmelzephase auf einen Wert unter 0.4dl/g, wird die Bildung von Abbauprodukten, insbesondere auch Acetaldehyd minimiert.

### Vertropfung

Nach der Flüssigphasen-Polymerisation wird die Polyesterschmelze durch Vertropfung in eine tropfenförmige, kugelförmige oder kugelhähnliche Form überführt und anschließend verfestigt. Dabei werden feste Partikel (Granulate) mit einem Granulatdurchmesser kleiner als 2mm, typischerweise zwischen 0.4 und 1.9mm, vorzugsweise zwischen 0.7 bis 1.6mm hergestellt, wobei sich die ideale Grösse gemäss der Anforderungen der Festphasenpolykondensation ableiten lässt.

Ein Verfahren zur Herstellung von Polyestergranulaten durch Vertropfung ist zum Beispiel im Patent DE 10042476 beschrieben, das mit in die vorliegende Erfindung eingeschlossen wird.

Üblicherweise wird die Vertropfung über eine Vertropfungsdüse erreicht, wobei die Vertropfung in einen mit Gas gefüllten Raum erfolgt. Bei dem Gas kann es sich dabei um Luft oder ein Inertgas wie zum Beispiel Stickstoff handeln. Im Gas können aber auch andere gasförmige, flüssige oder feste Komponenten enthalten sein, wobei es sich da-

bei zum Beispiel um Polykondensationsspaltprodukte, Additive, Nebel flüssiger Kühlmedien oder Stäube zur Nukleierung oder Verhinderung des Verklebens handeln kann.

Es ist von Vorteil, die Vertropfung durch eine Schwingungsanregung zu unterstützen, um die Bildung von Fäden zu verhindern. Die Schwingungsanregung kann dabei entweder auf die Polyesterschmelze oder zumindest auf einen Teil der Vertropfungsapparatur, insbesondere auf die Düse, ausgeübt werden. Dabei wird eine Vielzahl von noch flüssigen Polyesterpartikeln gebildet.

Vor dem Verfestigen der Polyesterpartikel muss ausreichend Zeit zur Verfügung gestellt werden, damit sich tropfenförmige, kugelförmige oder kugelhähnliche Partikel bilden. Dies geschieht üblicherweise in einem ersten Teil einer Fallstrecke und ist in weniger als 3 Sekunden, typischerweise in weniger als einer Sekunde abgeschlossen.

Zum Verfestigen der Polyesterpartikel müssen diese gekühlt werden, was üblicherweise in einem ersten Teil einer Fallstrecke beginnt und in einem zweiten Teil einer Fallstrecke fortgesetzt oder abgeschlossen wird. Am Ende der Fallstrecke können die Polyesterpartikel in einem Kühlmedium oder auf einer Kühlfläche, insbesondere in einer Kühlflüssigkeit, weiter gekühlt werden. Um die Einheitlichkeit der Partikel zu gewährleisten, dürfen sie erst dann auf eine Kühlfläche auftreffen, wenn sie im wesentlichen formstabil sind und sich die Kristallstruktur an der Kontaktfläche nicht abweichend vom Rest des Partikels verändert.

Bevorzugterweise wird in der Fallstrecke ein Gasstrom aufrecht erhalten, wobei es sich um einen oder mehrere Gasströme handeln kann, die sich in ihrer Flussrichtung, Flussgeschwindigkeit, Temperatur und Zusammensetzung unterscheiden.

Gleichzeitig mit dem Abkühlen zum Verfestigen der Polyesterschmelze kann eine teilweise Kristallisation erfolgen, die je nach Prozessführung auch nur auf die Partikeloberfläche beschränkt sein kann.

Die Abkühlung und Verfestigung soll dabei so verlaufen, dass keine Kristallstruktur mit übermäßig grossen Kristalliten entsteht, die dann beim spätern Schmelzen hohe Ver-

arbeitungstemperaturen verlangt, wobei die durchschnittliche Kristallitgrösse, gemessen nach der in der US 5510454 beschriebenen Methode, geringer als 9nm, vorzugsweise kleiner als 8nm ist.

Am Ende der Fallstrecke befindet sich eine Austragsvorrichtung, mit der die Polyesterpartikel aus der Vertropfungsanordnung entfernt werden. Um ein allfälliges Verkleben der Polyesterpartikel zu verhindern, müssen diese entweder ausreichend kristallisiert, gekühlt oder bewegt sein. Die Bewegung kann durch mechanische Bewegung oder durch Verwirbelung in einem Gas- oder Flüssigkeitsstrom erreicht werden.

Grundsätzlich ist es von Vorteil, die Temperatur der Polyesterpartikel auf einem möglichst hohen Niveau zu halten, um die für das Erhitzen im nachfolgenden Festphasen-Polykondensationsschritt aufzuwendende Energie möglichst gering zu halten.

Besonders bevorzugt ist eine Ausführung, bei der es sich bei der Austragsvorrichtung um einen Fliessbett- oder Wirbelbettapparat mit einem gasdurchströmten Lochboden und einer oder mehrerer Produktaustrittsöffnungen handelt.

#### Festphasen-Polykondensation

Das Molekulargewicht der Polyestergranulate, die durch Vertropfung hergestellt wurden, wird durch eine Festphasen-Polykondensation auf einen IV-Wert grösser als 0.65dl/g erhöht.

Die Festphasenpolykondensation umfasst dabei die Schritte der Kristallisation (soweit dies nach der Vertropfung noch notwendig ist), des Vorerhitzens, der Nachkondensationsreaktion, der Kühlung sowie die Bereitstellung und Aufbereitung der notwendigen Prozessgase. Dabei können sowohl kontinuierliche als auch Batch-Prozesse zum Einsatz kommen, die zum Beispiel in Apparaturen wie Fliessbett-, Sprudelbett- oder Festbettreaktoren sowie in Reaktoren mit Rührwerkzeugen oder sich selber bewegenden Reaktoren, wie Drehrohrofen oder Taumeltrockner, statt finden. Die Festphasen-Polykondensation kann sowohl bei Normaldruck, bei erhöhtem Druck oder unter Vakuum stattfinden.

Es ist bekannt, zur Erreichung einer möglichst kurzen Nachkondensationszeit möglichst hohe Nachkondensationstemperaturen zu verwenden. Dabei wird jedoch auch die Kristallinität auf ein sehr hohes Niveau angehoben, was wiederum zu hohen Verarbeitungstemperaturen führt. Um ausreichend geringe Verarbeitungstemperaturen zu erhalten, ist es somit von Vorteil, wenn die maximale Temperatur während der Festphasen-Polykondensation bei oder unter 230°C, vorzugsweise bei oder unter 225°C liegt.

Wird die Nachkondensationstemperatur reduziert, ergeben sich längere Nachkondensationszeiten, und bei einer zu geringen IV-Wert Anstiegsrate im Vergleich zur gleichzeitig gebildeten Kristallinität zu Beginn der Nachkondensation führt die Reaktion zu einer asymptotischen Annäherung an einen maximalen IV-Wert, der noch unterhalb des gewünschten Ziel IV-Wertes liegt. Dementsprechend sollte die maximale Temperatur während der Festphasenpolykondensation bei oder oberhalb von 205°C, vorzugsweise bei oder oberhalb von 210°C liegen.

Es ist ebenso bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Festphasen-Polykondensation zumindest teilweise diffusionskontrolliert ist und somit mit abnehmender Granulatgrösse zunimmt.

Somit ergibt sich für jede Granulatgrösse ein optimaler Nachkondensationstemperaturbereich bei dem ein IV-Wert grösser als 0.65dl/g, vorzugsweise ungefähr 0.8dl/g, in einer wirtschaftlich vertretbaren Nachkondensationszeit, die unter 40h, idealerweise unter 30h liegt, erreicht werden kann. Dieser optimale Nachkondensationstemperaturbereich sollte innerhalb des oben beschriebenen Bereichs für die maximale Temperatur während der Festphasen-Polykondensation liegen.

Nach dem Stand der Technik ist bekannt, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit einen maximalen Wert bei einer Temperatur unterhalb der Nachkondensationstemperatur erreicht<sup>2</sup>. Es ist ebenso bekannt, dass die Nachkondensationsrate bei zunehmender Kristallinität abnimmt<sup>3</sup>. Folglich ist es von Vorteil, die zumindest teilkristallinen Poly-

---

<sup>2</sup> Quiescent Polymer Crystallization : Modeling and Measurements; T. W. Chan and A. I. Isayev; Polymer Engineering and Science, Nov. 1994; Vol. 34, No. 6

<sup>3</sup> Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of Poly(ethylene terephthalate); T. M. Chang; Polymer Engineering and Science, Nov. 1970; Vol. 10, No. 6

tergranulate rasch aufzuheizen, um eine möglichst hohe IV-Wert-Anstiegsrate während der Festphasen-Polykondensation zu erhalten. Ein entsprechendes Verfahren ist in WO 02/068498 beschrieben, dessen Text ebenfalls in diese Anmeldung eingeschlossen wird. Der Schritt des Vorerhitzens auf die Nachkondensationstemperatur soll in einem Zeitraum von 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise von 2 bis 8 Minuten erfolgen.

Durch den Anfangs-IV-Wert unterhalb von 0.4dl/g ergibt sich ein hoher IV-Anstieg in der Festphase, wodurch Abbauprodukte wie Vinylester oder Acetaldehyd zum grösst möglichen Teil entfernt werden.

#### Preform-Herstellung

Um aus den nachkondensierten Polyestergranulaten einen Preform herzustellen, muss der Polyester zunächst aufgeschmolzen und anschliessend in eine Form gespritzt und wieder abgekühlt werden.

Dazu wird das Polyestergranulat üblicherweise zuerst getrocknet und mittels eines Spritzgussprozesses verarbeitet. Die Konfiguration der Spritzgussanlage (z.B. Extrudergrösse und -länge, Schneckenkonfiguration, Muldengrösse und Konfiguration sowie Preformzahl pro Mulde) sowie die Beschaffenheit des hergestellten Preforms (z.B. Preformgewicht und -grösse) sind dabei je nach Produkt (Einsatzbereich der fertigen Flasche) und Markt unterschiedlich. Es ist jedoch allgemein der Fall, dass die Verarbeitungsbedingungen dahingehend optimiert werden, dass das PET vollständig aufgeschmolzen wird (z.B. um eine Trübung der hergestellten Preforms zu verhindern) und dass das PET möglichst wenig thermisch geschädigt wird, was eine möglichst geringe Schmelzetemperatur voraussetzt (z.B. um die Menge an Acetaldehyd, das sich im Spritzgussprozess bildet, gering zu halten). Gleichzeitig soll eine möglichst hohe Produktivität erzielt werden, was sich erreichen lässt, indem die Zeiten für die Prozessschritte, die die gesamte Zykluszeit ergeben, möglichst kurz gehalten werden, womit auch die Zeit, um das PET in die Mulde einzuspritzen, möglichst gering gehalten werden muss. Für jede Kombination einer Anlagenkonfiguration, einer Preformspezifikation und eines eingesetzten PET ergibt sich eine optimale Verarbeitungstemperatur, mit der das Polyester in die Mulde eingespritzt wird. Diese Temperatur lässt sich einerseits durch Einstellung der verschiedenen Heizzonen der Spritzgussmaschine einstellen und

ist andererseits durch die mechanische Energieaufnahme über den Extruder beeinflusst.

Selbstverständlich soll auch der Schritt des Abkühlens des Polyesters in der Mulde so rasch wie möglich nach dem Einspritzen und bei einer hohen Abkühlrate erfolgen.

Die Erfindung ermöglicht es, ein PET zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt die optimale Verarbeitungstemperatur, im Vergleich zur optimalen Verarbeitungstemperatur ( $T_0$ ) eines konventionell hergestellten PET, für eine gegebene Kombination einer Anlagenkonfiguration und Preformspezifikation zu senken, wobei das erfindungsgemässe PET eine vergleichbare Zusammensetzung (vergleichbare Comonomere und deren Gehalt) zu dem konventionell hergestellten PET hat.

Die Erfindung ermöglicht ausserdem, ein erfindungsgemäss hergestelltes PET derart zu verarbeiten, dass die Verarbeitungstemperatur um 5°C oder mehr unterhalb der optimalen Verarbeitungstemperatur ( $T_0$ ) eines konventionell hergestellten PET liegt, wobei das erfindungsgemässe PET eine vergleichbare Zusammensetzung (vergleichbare Comonomere und deren Gehalt) zu dem konventionell hergestellten PET hat.

Durch die so reduzierte Verarbeitungstemperatur reduziert sich auch der Acetaldehyd-gehalt im Preform. Der absolute Gehalt an Acetaldehyd im Preform ergibt sich aufgrund der Polyester-Materialspezifikation, der Konfiguration der Spritzgussanlage, der Verarbeitungsbedingungen in der Anlage und der Spezifikation des Preforms.

Ein alternatives Verfahren zur Preformherstellung kann über die Sinterung von Granulaten erfolgen, die gegebenenfalls unter Erwärmung in eine Form gepresst werden. Auch hier ermöglicht die Erfindung, ein PET zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt, die optimale Verarbeitungstemperatur, im Vergleich zur optimalen Verarbeitungstemperatur ( $T_0$ ) eines konventionell hergestellten PET, für eine gegebene Kombination einer Anlagenkonfiguration und Preformspezifikation zu senken, wobei das erfindungsgemässe PET eine vergleichbare Zusammensetzung (vergleichbare Comonomere und deren Gehalt) zu dem konventionell hergestellten PET hat.

Die Erfindung ermöglicht ausserdem, ein erfindungsgemäss hergestelltes PET derart zu verarbeiten, dass die Verarbeitungstemperatur um 5°C oder mehr unterhalb der optimalen Verarbeitungstemperatur (T<sub>0</sub>) eines konventionell hergestellten PET liegt, wobei das erfindungsgemässe PET eine vergleichbare Zusammensetzung (vergleichbare Comonomere und deren Gehalt) zu dem konventionell hergestellten PET hat.

Durch die so reduzierte Verarbeitungstemperatur reduziert sich auch der Acetaldehyd-gehalt im Preform. Gleichfalls ergibt sich der absolute Gehalt an Acetaldehyd im Preform aufgrund der Polyester-Materialspezifikation, der Konfiguration der Anlage zum Sintern, der Verarbeitungsbedingungen in der Anlage und der Spezifikation des Preforms.

Bei dem so hergestellten Preform kann es sich auch um eine Zwischenform handeln, aus der der endgültige Preform durch nachträgliches Umformen erzeugt wird

Die Erfindung ermöglicht es, ein Preform herzustellen, dessen Acetaldehydgehalt, im Vergleich zum Acetaldehydgehalt (AA0) eines konventionell hergestellten Preforms, für eine gegebene Kombination einer Anlagenkonfiguration und Preformspezifikation reduziert ist, wobei der erfindungsgemässe Preform aus einem Polyester mit vergleichbarer Materialspezifikation, zu einem konventionell hergestellten Preform, hergestellt ist.

Die Erfindung ermöglicht ausserdem, ein Preform herzustellen, dessen Acetaldehyd-gehalt um 10% oder mehr unter dem Acetaldehydgehalt (AA0) eines konventionell hergestellten Preforms liegt, wobei der erfindungsgemässe Preform aus einem Polyester mit vergleichbarer Materialspezifikation, zu einem konventionell hergestellten Preform, hergestellt ist.

Der reduzierte Acetaldehydgehalt im erfindungsgemässen Preform wird dabei erreicht, ohne zusätzliche Prozessschritte zur Reduktion des Acetaldehydgehaltes im Polyestergranulat vorzunehmen, und ohne Additive, die Acetaldehyd binden können, zuzusetzen.

### Hohlkörper-Herstellung

Aus dem Preform kann dann durch Blasen in eine grössere Form ein Hohlkörper (zum Beispiel eine Flasche) hergestellt werden, wobei davon ausgegangen werden kann, dass bei einer gegebenen Preformspezifikation und der dazugehörigen Hohlkörperspezifikation der Acetaldehydgehalt in dem Hohlkörper proportional zum Acetaldehydgehalt im Preform ist.

Der Hohlkörper kann auch direkt aus dem Polyestergranulat, zum Beispiel durch Extrusionsblasformen, hergestellt werden. Auch hier ermöglicht die Erfindung, ein PET zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt die optimale Verarbeitungstemperatur, im Vergleich zur optimalen Verarbeitungstemperatur ( $T_0$ ) eines konventionell hergestellten PET, für eine gegebene Kombination einer Anlagenkonfiguration und Hohlkörperspezifikation zu senken, wobei das erfindungsgemässe PET eine vergleichbare Zusammensetzung (vergleichbare Comonomere und deren Gehalt) zu dem konventionell hergestellten PET hat.

Die Erfindung ermöglicht ausserdem, ein erfindungsgemäss hergestelltes PET derart zu verarbeiten, dass die Verarbeitungstemperatur um 5°C oder mehr unterhalb der optimalen Verarbeitungstemperatur ( $T_0$ ) eines konventionell hergestellten PET liegt, wobei das erfindungsgemässe PET eine vergleichbare Zusammensetzung (vergleichbare Comonomere und deren Gehalt) zu dem konventionell hergestellten PET hat.

Durch die so reduzierte Verarbeitungstemperatur reduziert sich auch der Acetaldehydgehalt im Hohlkörper.

Die Erfindung ermöglicht es, einen Hohlkörper herzustellen, dessen Acetaldehydgehalt, im Vergleich zum Acetaldehydgehalt (AA0) eines konventionell hergestellten Hohlkörpers, für eine gegebene Kombination einer Anlagenkonfiguration und Hohlkörperspezifikation reduziert ist, wobei der erfindungsgemässe Hohlkörper aus einem Polyester mit vergleichbarer Materialspezifikation, zu einem konventionell hergestellten Hohlkörper, hergestellt ist.

Die Erfindung ermöglicht ausserdem, einen Hohlkörper herzustellen, dessen Acetaldehydgehalt um 10% oder mehr unter dem Acetaldehydgehalt (AA0) eines konventionell hergestellten Hohlkörpers liegt, wobei der erfindungsgemässe Hohlkörper aus einem Polyester mit vergleichbarer Materialspezifikation, zu einem konventionell hergestellten Hohlkörper, hergestellt ist.

Der reduzierte Acetaldehydgehalt im erfindungsgemässen Hohlkörper wird dabei erreicht ohne zusätzliche Prozessschritte zur Reduktion des Acetaldehydgehaltes im Polyestergranulat vorzunehmen, und ohne Additive, die Acetaldehyd binden, können zuzusetzen.

#### Definitionen:

Acetaldehydgehalt:

Konzentration des Acetaldehyds in der Wand des Hohlkörpers oder dessen Preforms.

Der Acetaldehydgehalt von Polyester wird mittels Gasphasen-("head space")-Gaschromatographie gemessen. Die Analysensequenz umfasst das Mahlen des Musters unter flüssigem Stickstoff; die Einwage von 1g des gemahlenen Materials in ein mit einem Septum verschlossenes Glasgefäss mit 29.5ml Volumen, eine thermische Behandlung für 10 Minuten bei 150°C, um das Acetaldehyd in die Gasphase zu überführen und anschliessende Gasphasen-("head space")-Analyse des Acetaldehydgehaltes. Für den letzten Schritt wird ein Teil der Gasphase (=head space) aus dem Glasgefäss über eine beheizte Leitung in einen Gaschromatograph mit geeigneter Trennsäule überführt. Die Quantifikation der resultierenden Peakfläche basiert auf einem Vergleich mit Acetaldehydmessungen von Standard-Kalibrationslösungen.

IV-Wert:

Intrinsische Viskosität, gemessen als Lösungsviskosität in einem Lösemittelgemisch Phenol/Dichlorbenzol (50 : 50 Gew%).

Zur Messung wird das Polyestermuster während 10 Minuten bei 130°C aufgelöst, um eine 0.5 %i-ge Lösung (0.5 g/dl) zu erhalten. Die Messung der relativen Viskosität

(R.V.) wird bei 25°C mit einem Ubbelohde-Viskosimeter (gemäss DIN No. 53728 Teil 3, Januar 1985) durchgeführt. Die relative Viskosität ist der Quotient aus den Viskositäten der Lösung und des reinen Lösungsmittels, was ungefähr dem Verhältnis der entsprechenden Durchlaufzeiten durch das Viskosimeter entspricht. Die intrinsische Viskosität wird aus der relativen Viskosität gemäss der Huggins-Gleichung berechnet:

$$i.V. = \frac{\sqrt{1 + 4K_H(R.V. - 1)} - 1}{2K_H \cdot c}$$

Für die oben genannten Messbedingungen gelten:

$c = 0.5$  g/dl und die Huggins-Konstante  $K_H = 0.35$ .

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyester-Hohlkörpers oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt aus einem tropfenförmigen, kugelförmigen oder kugelähnlichen Polyester-Granulat mit einem Granulatdurchmesser kleiner als 2mm, dadurch gekennzeichnet, dass
  - das Molekulargewicht des Polyesters im Herstellungsschritt der Schmelzphasen-Polymerisation auf einen IV-Wert von 0.15 bis 0.4dl/g eingestellt wird;
  - die Schmelze durch Vertropfung in eine tropfenförmige, kugelförmige oder kugelähnliche Form überführt wird und anschliessend verfestigt wird;
  - das Molekulargewicht des Polyesters im Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation auf einen IV-Wert grösser als 0.65dl/g erhöht wird; und
  - das derart behandelte Polyester-Material zu seiner Formgebung in ein Formgebungsmittel eingeleitet wird, um den Hohlkörper oder dessen Preform zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das derart behandelte Polyester-Material vor und/oder während seiner Formgebung zumindest teilweise plastifiziert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung durch Aufschmelzen und Spritzgiessen des derart behandelten Polyester-Materials erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung durch Extrusionsblasformen des derart behandelten Polyester-Materials erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufschmelzen des Polyester-Materials mittels einer Extrusionsvorrichtung erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufschmelzen des Polyester-Materials mittels einer Mikrowellenvorrichtung erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufschmelzen bei einer Temperatur erfolgt, die  $5^{\circ}\text{C}$  oder mehr unterhalb einer Temperatur  $T_0$  liegt, wobei  $T_0$  der optimalen Verarbeitungstemperatur entspricht, bei der ein gleichwertiger Polyester aus einem konventionellen Herstellungsprozess verarbeitet werden kann.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung durch Sintern des derart behandelten Polyester-Materials erfolgt, wobei das Polyester-Material in eine Form eingebracht wird und durch Sinterung zu einem Preform geformt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyester um ein Polyethylenterephthalat oder ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt und die maximale Temperatur im Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation bei oder unterhalb von  $230^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei oder unterhalb von  $225^{\circ}\text{C}$  liegt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Granulatdurchmesser im Bereich von 0.4 bis 1.9mm, vorzugsweise im Bereich von 0.7 bis 1.6mm liegt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyester um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt, wobei die Diol-Komponente zu mehr als 94% aus Ethylenglykol besteht und die Dikarbonsäure-Komponente zu ungefähr 100% aus Terephthalsäure besteht.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyester um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt, wobei die Diol-Komponente zu mehr als 98% aus Ethylenglykol besteht.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyester um ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt, wobei die Dikarbonsäure-Komponente zu mehr als 96% aus Terephthalsäure besteht.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Vorerhitzens auf die Nachkondensationstemperatur bei der Festphasen-Polykondensation in einem Zeitraum von 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise von 2 bis 8 Minuten, erfolgt.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester nach der Vertropfung mit Hilfe einer Austragsvorrichtung aus der Vertropfungsvorrichtung entfernt wird und es sich bei der Austragsvorrichtung um einen Fliessbett- oder Wirbelbettapparat mit einem gasdurchströmten Lochboden und einer oder mehreren Produktaustrittsöffnungen handelt.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Preform mit reduziertem Acetaldehydgehalt ein Hohlkörper, insbesondere eine Flasche, mit reduziertem Acetaldehydgehalt hergestellt wird.
17. Polyester-Hohlkörper oder dessen Preform, hergestellt gemäss dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Acetaldehydgehalt im Hohlkörper oder dessen Preform, im Vergleich zum Acetaldehydgehalt (AA0) eines konventionell hergestellten Hohlkörpers oder dessen Preform, reduziert ist.
18. Polyester-Hohlkörper oder dessen Preform nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Acetaldehydgehalt im Hohlkörper oder dessen Preform, im

Vergleich zum Acetaldehydgehalt (AA0) eines konventionell hergestellten Hohlkörpers oder dessen Preform, um 10% oder mehr reduziert ist.

19. Polyester-Material zur Herstellung eines Polyester-Hohlkörpers oder dessen Preforms mit reduziertem Acetaldehydgehalt, wobei das Polyester-Material als tropfenförmiges, kugelförmiges oder kugelähnliches Polyester-Granulat mit einem Granulatdurchmesser kleiner als 2mm vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass
  - das Molekulargewicht des Polyester-Materials in einem Herstellungsschritt der Schmelzphasen-Polymerisation auf einen IV-Wert von 0.15 bis 0.4dl/g eingestellt wurde;
  - die Schmelze durch Vertropfung in die tropfenförmige, kugelförmige oder kugelähnliche Form überführt und anschliessend verfestigt wurde;
  - das Molekulargewicht des verfestigten Polyester-Materials in einem Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation auf einen IV-Wert grösser als 0.65dl/g erhöht wurde; und
  - das Polyester-Material zu seiner Formgebung aufschmelzbar und in ein Formgebungsmittel einleitbar ist, um den Polyester-Hohlkörper oder dessen Preform zu erhalten.
20. Polyester-Material nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufschmelzen bei einer Temperatur durchführbar ist, die 5°C oder mehr unterhalb einer Temperatur T<sub>0</sub> liegt, wobei T<sub>0</sub> der optimalen Verarbeitungstemperatur entspricht, bei der ein gleichwertiger Polyester aus einem konventionellen Herstellungsprozess verarbeitet werden kann.
21. Polyester-Material nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyester-Material um ein Polyethylenterephthalat oder ein Copolymer von Polyethylenterephthalat handelt und die maximale Temperatur im Herstellungsschritt der Festphasen-Polykondensation bei oder unterhalb von 230°C, vorzugsweise bei oder unterhalb von 225°C liegt.

22. Polyester-Material nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Granulatdurchmesser im Bereich von 0.4 bis 1.9mm, vorzugsweise im Bereich von 0.7 bis 1.6mm liegt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Vorerhitzens auf die Nachkondensationstemperatur bei der Festphasen-Polykondensation in einem Zeitraum von 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise von 2 bis 8 Minuten, erfolgt.
24. Polyester-Hohlkörper oder dessen Preform, hergestellt aus einem Material gemäss einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Acetaldehydgehalt im Hohlkörper oder dessen Preform, im Vergleich zum Acetaldehydgehalt (AA0) eines konventionell hergestellten Hohlkörpers oder dessen Preform, reduziert ist.
25. Polyester Hohlkörper oder dessen Preform nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Acetaldehydgehalt im Hohlkörper oder dessen Preform, im Vergleich zum Acetaldehydgehalt (AA0) eines konventionell hergestellten Hohlkörpers oder dessen Preform, um 10% oder mehr reduziert ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CH 03/00686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G63/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/042334 A (SCHIAVONE ROBERT JOSEPH ; WELLMAN INC (US)) 14 June 2001 (2001-06-14) cited in the application claims 1-21	1-5, 7-13, 15-22, 24,25
Y	DE 100 42 476 A (TESSAG IND ANLAGEN GMBH) 28 March 2002 (2002-03-28) cited in the application  claims 1-33	1-5, 7-13, 15-22, 24,25
A	US 2002/022675 A1 (KO YOUNG CHAN ET AL) 21 February 2002 (2002-02-21) claims 1-10	6,14,23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2004

Date of mailing of the international search report

16/01/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00686

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0142334	A	14-06-2001	US 6284866 B1	04-09-2001
			AU 1804701 A	18-06-2001
			BR 0016171 A	03-12-2002
			CA 2396787 A1	14-06-2001
			CN 1408000 T	02-04-2003
			EP 1242499 A1	25-09-2002
			JP 2003516442 T	13-05-2003
			WO 0142334 A1	14-06-2001
			US 2001034431 A1	25-10-2001
			ZA 200203826 A	14-05-2003
DE 10042476	A	28-03-2002	DE 10042476 A1	28-03-2002
			AU 2678201 A	13-03-2002
			BR 0113694 A	22-07-2003
			CN 1450950 T	22-10-2003
			WO 0218113 A1	07-03-2002
			EP 1313599 A1	28-05-2003
US 2002022675	A1	21-02-2002	KR 2002007012 A	26-01-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 03/00686

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G63/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Belr. Anspruch Nr.
Y	WO 01/042334 A (SCHIAVONE ROBERT JOSEPH ; WELLMAN INC (US)) 14. Juni 2001 (2001-06-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-21	1-5, 7-13, 15-22, 24,25
Y	DE 100 42 476 A (TESSAG IND ANLAGEN GMBH) 28. März 2002 (2002-03-28) in der Anmeldung erwähnt  Ansprüche 1-33	1-5, 7-13, 15-22, 24,25
A	US 2002/022675 A1 (KO YOUNG CHAN ET AL) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Ansprüche 1-10	6,14,23



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 03/00686

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0142334 A	14-06-2001	US 6284866 B1	04-09-2001
		AU 1804701 A	18-06-2001
		BR 0016171 A	03-12-2002
		CA 2396787 A1	14-06-2001
		CN 1408000 T	02-04-2003
		EP 1242499 A1	25-09-2002
		JP 2003516442 T	13-05-2003
		WO 0142334 A1	14-06-2001
		US 2001034431 A1	25-10-2001
		ZA 200203826 A	14-05-2003
DE 10042476 A	28-03-2002	DE 10042476 A1	28-03-2002
		AU 2678201 A	13-03-2002
		BR 0113694 A	22-07-2003
		CN 1450950 T	22-10-2003
		WO 0218113 A1	07-03-2002
		EP 1313599 A1	28-05-2003
US 2002022675 A1	21-02-2002	KR 2002007012 A	26-01-2002